

SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

Patent Number: JP11265039

Publication date: 1999-09-28

Inventor(s): EZURE HIDETOSHI; TAKADA MASATO; NAGAIKE CHIAKI; UEDA EIICHI

Applicant(s):: KONICA CORP

Requested Patent: JP11265039

Application Number: JP19980067091 19980317

Priority Number(s):

IPC Classification: G03C1/95 ; C08L33/00 ; C08L51/06 ; G03C1/047 ; G03C5/31 ; G03C5/395

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent films from sticking each other during storage in high humidity and to restrain roller marks even in the case of long time processing and to enhance progress of development.

SOLUTION: This silver halide photographic sensitive material is provided on a support with at least 3 hydrophilic colloidal layers, containing a gelatin as a main component, including a silver halide emulsion layer and a protective layer, and the total gelatin content of all the hydrophilic colloidal layers on the side of the same support at the emulsion layer is $\leq 4.0 \text{ g/m}^2$, and the hydrophilic colloidal layers on this side contains a polymer having a switching function.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 9584-039-999
SERIAL NUMBER: 10/629,524
REFERENCE: B12

Chemical names:
JPH11-265039

[0043]

Esters of acrylate (or methacrylate):

acrylic acid,
chloroacrylic acid,
2-hydroxyethyl acrylate,
2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl acrylate,

methacrylic acid,

2-hydroxyethyl methylacrylate,
2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl methacrylate;

As acrylamide (or methacrylamide):

acrylamide,
chloroacrylamide,
N-methyl acrylamide,
N-n-propyl acrylamide,
N-i-propyl acrylamide,
N-cyclopropyl acrylamide,
N-n-butyl acrylamide,
N-t-butyl acrylamide,
N-phenyl acrylamide,
N-cyclohexyl acrylamide,
N-benzyl acrylamide,
N-hydroxyethyl acrylamide,
N-methoxyethyl acrylamide,
N-(2-acetoxyethyl) acrylamide,
diacetone acrylamide,
N-(β -cyanoethyl) acrylamide,
maleic anhydride,
itaconic acid.

methacrylamide,

N-methyl methacrylamide,
N-n-propyl methacrylamide,
N-i-propyl methacrylamide,
N-cyclopropyl methacrylamide,
N-n-butyl methacrylamide,
N-t-butyl methacrylamide,
N-phenyl methacrylamide,
N-cyclohexyl methacrylamide,
N-benzyl methacrylamide,
N-hydroxyethyl methacrylamide,
N-methoxyethyl methacrylamide,
N-(2-acetoxyethyl) methacrylamide,
N-(β -cyanoethyl) methacrylamide,

[0045]

Acrylate (methacrylate):

dimethylaminoethyl acrylate,

dimethylaminoethyl methacrylate;

as acrylamide (or metacrylamide):

N-methyl acrylamide,

N-ethyl acrylamide,

N-n-propyl acrylamide,

N-i-propyl acrylamide,

N-cyclopropyl acrylamide,

N-n-butyl acrylamide,

N-t-butyl acrylamide,

N-phenyl acrylamide,

N-cyclohexyl acrylamide,

N-benzyl acrylamide,

N-hydroxyethyl acrylamide,

N-methoxyethyl acrylamide,

N-(2-acetoxyethyl) acrylamide,

diacetone acrylamide,

N-(β -cyanoethyl) acrylamide,

N-acryloyl piperidine,

N,N-dimethyl acrylamide,

N,N-diethyl acrylamide,

dimethylaminoethyl acrylamide,

N,N-diethyl acrylamide,

N-acryloyl pyrrole,

N-acryloyl pyrrolidine,

1-N-acryloyl pyrazoline,

N-acryloyl piperazine,

N-acryloyl morpholine,

N-methyl methacrylamide,

N-ethyl methacrylamide,

N-n-propyl methacrylamide,

N-i-propyl methacrylamide,

N-cyclopropyl methacrylamide,

N-n-butyl methacrylamide,

N-t-butyl methacrylamide,

N-phenyl methacrylamide,

N-cyclohexyl methacrylamide,

N-benzyl methacrylamide,

N-hydroxyethyl methacrylamide,

N-methoxyethyl methacrylamide,

N-(2-acetoxyethyl) methacrylamide,

N-(β -cyanoethyl) methacrylamide,

N-methacryloyl piperidine,

N,N-dimethyl methacrylamide,

N,N-diethyl methacrylamide,

N,N-diethyl methacrylamide,

N-methacryloyl pyrrole,

N-methacryloyl pyrrolidine,

1-N-methacryloyl prazoline,

N-methacryloyl piperazine,

N-methacryloyl morpholine.

Vinyl monomer having ring base:

4-vinylpyridine,

vinyl-imidazole,

N-vinyl, ??

N-vinyl-pyrrolidone.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-265039

(43)公開日 平成11年(1999)9月28日

| | | |
|--------------------------|------|--------------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
| G 03 C 1/95 | | G 03 C 1/95 |
| C 08 L 33/00 | | C 08 L 33/00 |
| 51/06 | | 51/06 |
| G 03 C 1/047 | | G 03 C 1/047 |
| 5/31 | | 5/31 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全24頁) 最終頁に統く

| | | | |
|----------|------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平10-67091 | (71)出願人 | 000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22)出願日 | 平成10年(1998)3月17日 | (72)発明者 | 江連 秀敏 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 高田 昌人 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | (72)発明者 | 長池 千秋 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 |
| | | | 最終頁に統く |

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法

(57)【要約】

【課題】 高温保存下におけるフィルム同士のクツキがなく、長時間処理を行ってもローラーマークが発生しにくく、現像進行性を向上させた高感度なハロゲン化銀写真感光材料及び処理方法を提供する。

【解決手段】 支持体上にハロゲン化銀乳剤層及び保護層を含めて少なくとも3層のゼラチンを主成分とする親水性コロイド層が設けられており、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層のゼラチン付量が4.0 g/m²以下で、かつ該側の親水性コロイド層がスイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上にハロゲン化銀乳剤層及び保護層を含めて少なくとも3層のゼラチンを主成分とする親水性コロイド層が設けられており、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層のゼラチン付量が 4.0 g/m^2 以下で、かつ該側の親水性コロイド層がスイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】前記スイッチ機能を有するポリマーが同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】前記スイッチ機能を有するポリマーが2種以上のポリマー分子間で水素結合し得るポリマーであることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を 1 m^2 あたりそれぞれ $20\sim300\text{ m l}$ の現像補充量及び定着補充量で、全処理時間を $10\sim45\text{ 秒}$ として処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法に関するものであり、詳しくは現像液及び定着液の補充量を低減した環境で全処理時間を 45 秒 以下の超迅速処理した際にも高感度で圧力耐性に優れ、かつ高湿保存下においてもフィルム同士のクツキがないハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクスの進歩により映像へのアクセスの短縮化は飛躍的に進み、ハロゲン化銀写真感光材料へも益々迅速処理が要求されている。

【0003】このため、ハロゲン化銀粒子も高感度であることが要求され、平板状ハロゲン化銀粒子がしばしば用いられる。これは、平板化により投影面積が増大し、単位粒子あたりの受光量を増大させ、また増感色素画像等を多く吸着させることが出来、更に高い分光増感が期待されるためである。ゼラチンをバインダーとするハロゲン化銀写真感光材料には上記平板状ハロゲン化銀粒子の使用については、米国第4,386,156号、同4,399,215号、同4,414,304号または同4,425,425号等の明細書にその記載が見られる。

【0004】一方、迅速処理性を付与するには、従来ハロゲン化銀粒子を分散、保護、硬膜等の数多くの機能を有していたバインダーとしてのゼラチンの使用量を少なくし、写真処理の現像速度、定着速度、水洗速度及び乾燥速度を高める方法がしばしば用いられてきた。しか

し、ゼラチンの使用量が少なくなると高感度のハロゲン化銀粒子は外的圧力に対して弱くなり、自動現像機で処理した際にローラーマークと呼ばれる自動現像機の現像層内の搬送ローラーの凸凹に起因する圧力による、細かい斑点状の濃度ムラが多数発生するという問題が発生する。

【0005】そこで、この問題を解決する技術として、例えば、特開平5-119417号、同5-119418号、同5-119419号、同5-119420号、同5-127283号または同5-127284号にハロゲン化銀写真感光材料に酸ポリマーを添加して、親水性コロイド層の膨潤率をある範囲にコントロール技術が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記技術により、ローラーマークの発生を改善することは出来るようになつたが、膨潤率をある範囲にコントロールするために乾燥性は向上するが、現像進行性が遅くなり感度が低下すること、また添加するポリマーが水溶性であるために、フィルムを高温下に保存するとフィルム同士のクツキを起こす、という新たな問題点が発生していた。

【0007】本発明の目的は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、超迅速処理でも、また低補充処理における比較的長い時間処理されても、ローラーマークの発生がなく、かつ高湿保存下におけるフィルム同士のクツキがなく、さらに現像進行性を向上させて高感度なハロゲン化銀写真感光材料を得ること、及びその処理方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題に対してゼラチンを主成分とする親水性コロイド層について、空気中においては膜がクツキもなくしっかりとして、しかも現像処理中では現像液等処理液を十分迅速に通し得ることについて、鋭意検討した結果、分子内あるいは分子間で水素結合し得るポリマーを親水性コロイド層中に含有させることによって、目的を達成しうることを見出し本発明に至った。本発明のポリマーは空気中では水素結合を形成し、液中では水素結合が解離するため条件が変わると状態が変わる外部刺激によりスイッチのような働きをするので、該ポリマーをスイッチ機能を有するポリマーと呼ぶこととした。

【0009】本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

【0010】(1) 支持体上にハロゲン化銀乳剤層及び保護層を含めて少なくとも3層のゼラチンを主成分とする親水性コロイド層が設けられており、ハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層のゼラチン付量が 4.0 g/m^2 以下で、かつ該側の親水性コロイド層がスイッチ機能を有するポリマーを含有していることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0011】(2) 前記スイッチ機能を有するポリマーが同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るポリマーであることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】(3) 前記スイッチ機能を有するポリマーが2種以上のポリマー分子間で水素結合し得るポリマーであることを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】(4) (1)乃至(3)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料を該ハロゲン化銀写真感光材料1m²あたり20~300mlの現像補充量及び定着補充量で、全処理時間を1.0~4.5秒として処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0014】本発明を詳述する。

【0015】本発明におけるスイッチ機能を有するポリマーというのは、外部刺激の有無により、同一ポリマー分子内、または2種以上のポリマー分子間で、水素結合が可逆的に形成、解離する性質を持つポリマーのことをいう。詳しくは、ハロゲン化銀写真感光材料を構成している親水性の感光性層あるいは非感光性層に該ポリマーを含有せしめた親水性コロイド層を形成させた状態で、該ポリマー分子内で、または該ポリマー分子間で、水素結合が形成され、また現像処理工程における処理液中(温度及び/またはpHの条件によって若干形成され易さが異なるが)では、形成されていた水素結合が一時的に解離し、次に現像処理乾燥工程後においては、再度、水素結合を形成することができる機能を持つポリマーをいう。

【0016】スイッチ機能と感度向上、高温保存下におけるフィルム同士のクツキの抑制との関連を更に詳細に説明すると、スイッチ機能を有するポリマーが塗布乾燥された層の中で、該ポリマーがスイッチ機能により、該ポリマー分子内で、または該ポリマー分子間で、あるいはその近傍にある水素結合可能な物質との間で、水素結合を形成し、水素結合されたポリマーがネットワーク化されることによって、高温下では疎水性ポリマーと同様の効果が発現されると本発明者は考えている。

【0017】一方、現像処理工程の処理液中では、水素結合が形成されたポリマーとその周辺は、水素結合が解離され、そこを自由に現像液等の処理液が通過し、各層の隅々まで現像液等の処理液が行き渡り、現像阻害などを起こすことなく、現像等の処理が促進される。更に現像処理後乾燥されると、該ポリマー分子内、またはポリマー分子間で再び水素結合が同様に形成され、再び高温下では疎水性ポリマーと同様な効果が発現される。

【0018】本発明は、このように高温保存下におけるフィルム同士のクツキを抑制し、更に現像進行性も促進させ、感度を向上させるという、今まで相反していた二つの性質を同時に解決する画期的な発明である。

【0019】次に本発明のスイッチ機能を有するポリマーについて詳述する。

【0020】本発明のスイッチ機能を有するポリマーとは、該ポリマー分子内、または該ポリマー分子間で水素結合を形成し得る基(以降、水素結合性基といふこともある)を該ポリマーの側鎖に有するものであって、特に水素結合性基が、同一の基の中で水素結合するのではなく、水素結合性ドナーと水素結合アクセプターとの間に水素結合が形成されるポリマーである。

【0021】水素結合性基ドナーとは、水素基が水素結合する相手の水素結合性基(アクセプター)に対して水素結合の手を出すものをいい、水素結合性基アクセプターとは、水素結合する相手の水素結合性基(ドナー)の水素基からの水素結合の手を受けるものをいう。

【0022】本発明において、水素結合性ドナー基は水素結合する手を有する基であり、カルボキシル基、ヒドロキシ基、アミド基、N-置換アミド基等が挙げられ、カルボキシル基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0023】本発明において、水素結合性アクセプター基は水素結合する手を受け入れる基であり、アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アミド基、N-置換アミド基、N、N-置換アミド基等が挙げられ、アミド基、N-置換アミド基、N、N-置換アミド基が好ましい。

【0024】本発明の水素結合を形成し得るポリマーは、水素結合性ドナー基と水素結合性アクセプター基をポリマー分子内に両方有し、同一ポリマー分子内で水素結合を形成し得るもの、また、主に水素結合性ドナー基を有するポリマーと水素結合性アクセプター基を主に有するポリマーとのポリマー分子間で水素結合をし得るものとの二つに大別出来る。

【0025】水素結合性ドナー基あるいは水素結合性アクセプター基を主に有するポリマーとは、ポリマーの側鎖の基が全て水素結合性ドナー基あるいは水素結合性アクセプター基のモノマーユニットからなるポリマーであっても、また水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットの他に水素結合性アクセプター基や水素結合に関与しない基のモノマーユニット、あるいは水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットの他に水素結合性ドナー基や水素結合に関与しない基のモノマーユニットも含むコポリマーであってもよい。水素結合性ドナー基あるいはアクセプター基を有するモノマーユニットのコポリマー中の全モノマーユニットに対する割合は、少なくとも60モル%であり、好ましくは80モル%である。本発明のコポリマー中には、水素結合に関与しないモノマーユニットをコポリマーが疎水性ポリマーにならない程度に含んでいてもよいが、少ない方がよく、30モル%以下、さらには10モル%以下がよい。また本発明のコポリマーはアニオン性、あるいはカチオン性の基を含有してもよく、その含有量は全モノマーユニットに対して、多くとも10モル%、好ましくは5モル%以下

である。

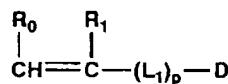
【0026】本発明の水素結合性基を有するポリマーを構成するモノマーユニットは下記一般式(1)、(2)及び(3)で表されるものである。

【0027】水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットを一般式(1)に示す。

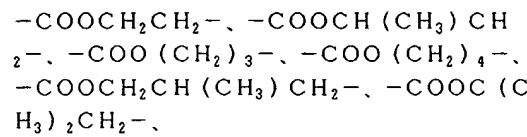
【0028】

【化1】

一般式(1)

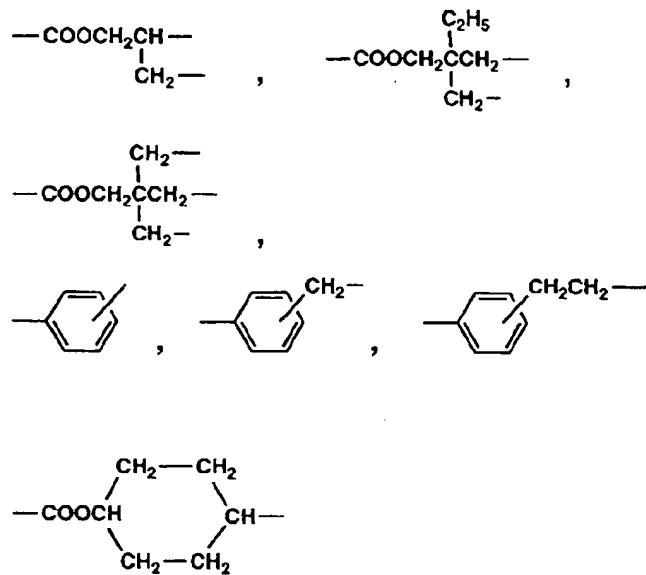


【0029】ここで、R₀は水素原子、またはカルボキシル基を表し、R₁は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、L₁は2～4価の連結基を表し、Dは水素結合性ドナー基で、-COOH、-OH、または-CONHR₂を表し、pは0または1であり、L₁としては、例えば：



【0030】

【化2】



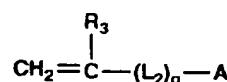
【0031】等を挙げることが出来、また、R₂としては、例えば：水素原子、炭素原子数1～1.2のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アセチル基、アセトアセチル基、ホルミル基等を挙げることが出来る。

【0032】水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットを一般式(2)に示す。

【0033】

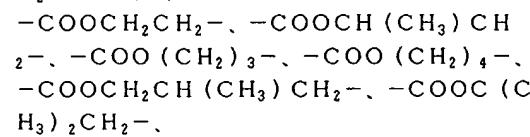
【化3】

一般式(2)



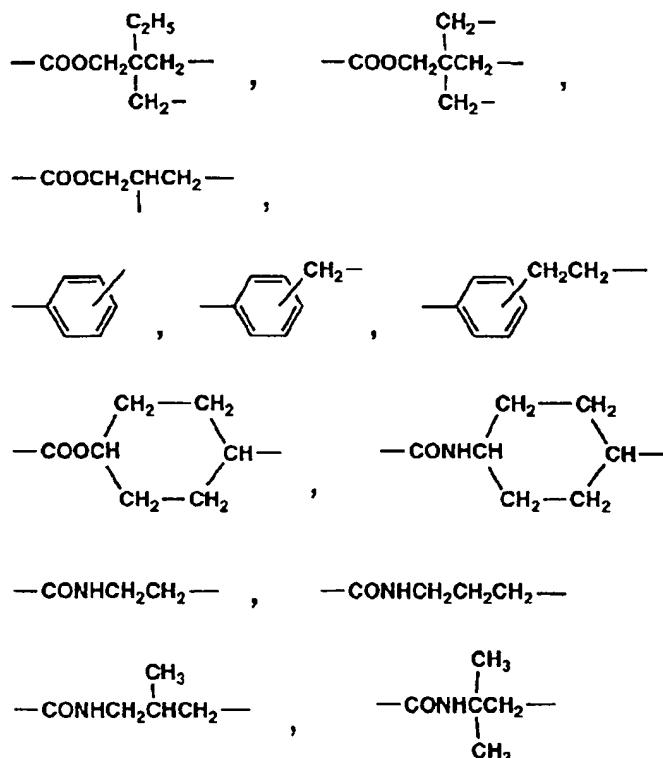
【0034】ここで、R₃は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、L₂は2～4価の連結基を表し、Aは水素結合性アクセプター基で、-CONR₄R₅、または-NR₆R₇を表し、qは0または1であり、

L₂としては、例えば：



【0035】

【化4】

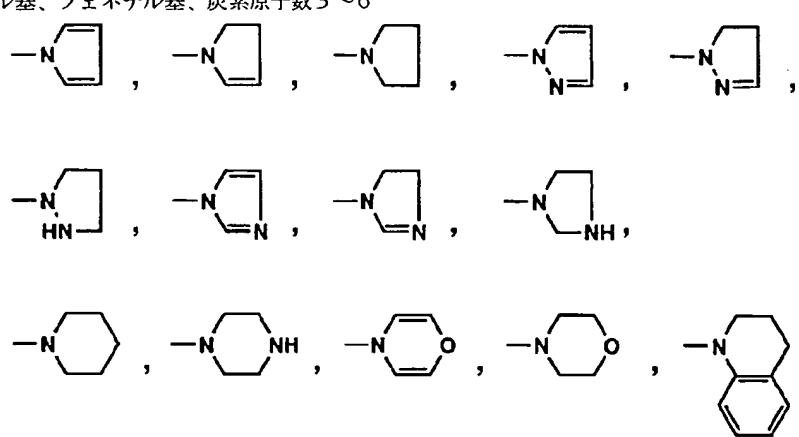


【0036】等を挙げることが出来、また、R₄、R₅、R₆、R₇は、水素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～6のシクロアルキル基、アセチル基、アセトアセチル基、ホルミル基、炭素原子数3～8のアルコキシエチル基、シアノエチル基、ヒドロキシエチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、炭素原子数3～6

のヒドロキシシクロアルキル基等を挙げることが出来、
 R_4 と R_5 また R_6 と R_7 がそれぞれAとNと共に環を巻いてもよく、例えば：

[0037]

【化5】



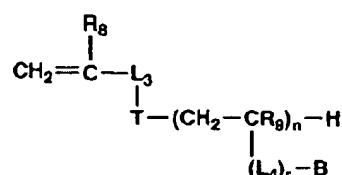
【0038】等を挙げることが出来る。ただし、R₄とR₅が同時に水素原子にはならない。

【0039】水素結合性ドナー基またはアクセプター基を有するマクロモノマーを一般式(3)に示す。

[0040]

【化6】

一般式(3)



【0041】ここで、R₈とR₉は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を表し、L₃は連鎖移動残基Tと結合し得る2価の連結基を表し、L₄は2～4価の連結基であり、一般式(1)及び一般式(2)のものと同様な連結基をあらわし、Bは水素結合性ドナー基Dあるいは水素結合性アクセプター基Aを表し、rは0または1であり、L₃とTとは、例えば、-CONHCH₂CH₂S-、COOCH₂CH₂S-、-C₆H₄-CH₂NHCH₂CH₂S-等を挙げることが出来る。

【0042】本発明のスイッチ機能を有する水素結合性ドナー基を有するモノマーユニットの例を下記に挙げる。

【0043】アクリレート(あるいはメタクリレート)エステル類として：アクリル酸、メタクリル酸、クロロアクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アクリルアミド(あるいはメタクリルアミド)類として：アクリルアミド、メタクリルアミド、クロロアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-n-ブロピルアクリルアミド、N-n-ブロピルメタクリルアミド、N-i-ブロピルアクリルアミド、N-i-ブロピルメタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N-シクロプロピルメタクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-n-ブチルメタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-(β-シアノエチル)アクリルアミド、N-(β-シアノエチル)メタクリルアミド、N-アクリロイルペリジン、N-メタクリロイルペリジン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-アクリロイルビロール、メタクリロイルビロール、N-アクリロイルビロリジン、N-メタクロイルビロリジン、1-N-アクリロイルピラゾリジン、1-N-メタクリロイルピラゾリジン、N-アクリロイルペラジン、N-メタクリロイルペラジン、N-アクリロイルビペラジン、N-メタクリロイルビペラジン、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、等。環状基を有するビニルモノマーとして：4-ビニルビリジン、ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリン、N-ビニルピロリドン等を挙げることが出来る。

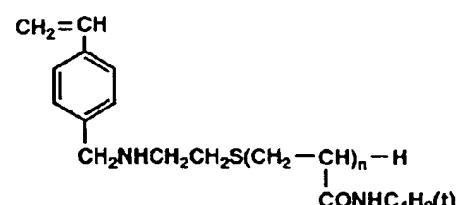
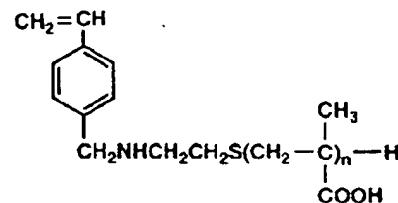
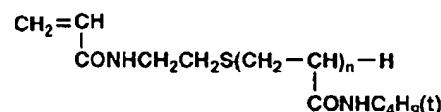
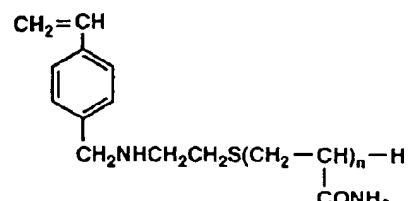
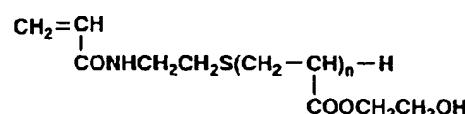
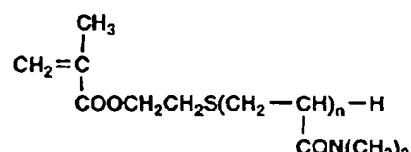
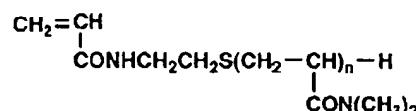
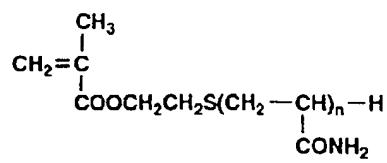
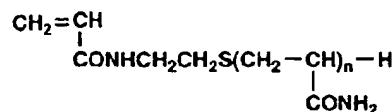
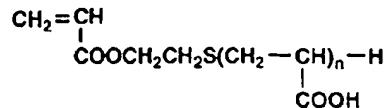
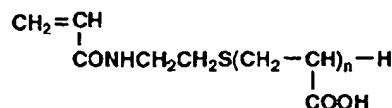
【0046】水素結合性ドナー基またはアクセプター基を有するポリマーを有するマクロモノマーユニットとしては、下記のようなものを挙げることが出来る。

【0047】

【化7】

【0044】本発明のスイッチ機能を有する水素結合性アクセプター基を有するモノマーユニットの例を下記に挙げる。

【0045】アクリレート(メタクリレート)類として、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド(あるいはメタクリルアミド)類として：N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-ブロピルアクリルアミド、N-n-ブロピルメタクリルアミド、N-i-ブロピルアクリルアミド、N-i-ブロピ



【0048】
【化8】

【0049】上記水素結合性モノマーユニットと共に重合し得る水素結合性を持たないモノマーユニットとしては：アクリル酸（あるいはメタクリル酸またはクロロアクリル酸、）エステルとして：メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチル- α -クロロアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルアクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-ク

ロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、4-クロロブチルアクリレート、4-クロロブチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルアクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート等。ビニルエステル類として：ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、安息香酸ビニル等、オレフィン類として：エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等。スチレン類として：スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、i-ブロビルスチレン、クロロスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸メチル等。ビニルエーテル類として：メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル等、スルホン酸を有するモノマーとしては：スチレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリラミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリラミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリラミド-2-ブタンスルホン酸（これらの金属塩またはアンモニウム塩であってもよい）等、その他アンモニウム塩類を有するモノマーとして：例えば、N,N,N-トリメチルビニルベンジルアンモニウム・クロライド等を挙げることが出来る。

【0050】本発明の水素結合性ポリマーの構成あるいは組み合わせには下記のようなものがある。

【0051】1) 水素結合性ドナー基を主成分とするポリマーと水素結合性アクセプター基を主成分とするポリマーとを組み合わせる。

【0052】2) 水素結合性のドナー基とアクセプター基の両方の基を共重合の形で有している。

【0053】3) 共重合の場合、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合いずれの形でもよい。水素結合を効果的に形成させるためには、ブロック共重合とグラフト共重合の方がランダムより好ましい。グラフト共重合の場合にはグラフト部分と主鎖とをドナーとアクセプターに分けて重合するのが好ましい。

【0054】4) 水素結合性基を持たないモノマーエニットの含有率はせいぜい30モル%以下が良く、10モル%以下がより好ましい。

【0055】本発明に用いられるポリマーの具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。数字の比はモル%である。

【0056】(a) ランダムコポリマー (RCP)

RCP-1 ポリ(アクリル酸- $\text{CO}-\text{2-ジメチルアミノエチルアクリレート}$) (50:50)

RCP-2 ポリ(メタクリル酸- CO-N-t-ブチルアクリルアミド) (50:50)

RCP-3 ポリ(アクリルアミド- CO-i-ブロビルアクリルアミド) (40:60)

RCP-4 ポリ($\text{p-ヒドロキシメチルスチレン-CO-N-i-ブロビルアクリルアミド}$) (40:60)

RCP-5 ポリ(アクリルアミド- $\text{CO-2-ヒドロキシエチルアクリレート}$) (40:50)

RCP-6 ポリ(p-アミノスチレン-メタクリル酸) (50:50)

(b) ブロックコポリマー (BCP)

BCP-1 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート- $\text{CO-ジメチルアミノエチルアクリレート}$) (50:50)

BCP-2 ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート- $\text{CO-N-tert-ブチルアクリルアミド}$) (60:40)

BCP-3 ポリ(アクリル酸- $\text{CO-N-i-ブロビルアクリルアミド}$) (40:60)

BCP-4 ポリ(アクリルアミド- $\text{CO-2-カルボキシエチルアクリレート}$) (50:50)

BCP-5 ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート- $\text{CO-2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド}$) (50:50)

BCP-6 ポリ(2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート- N-シクロプロピルアクリルアミド) (40:60)

(c) グラフトポリマー

GCP-1 ポリメタクリル酸(幹)-グラフト-ポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)(枝) (70:30)

GCP-2 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(2-N-ヒドロキシエチルアクリルアミド) (55:45)

GCP-3 ポリ(N-n-ブチルメタクリルアミド)-グラフト-ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート) (50:50)

GCP-4 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート)-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (50:50)

GCP-5 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(2-N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート) (65:

35)

GCP-6 ポリ(N-*t*-ブチルアクリルアミド)-
グラフト-ポリ(2-N,N-ジメチルアミノエチルア
クリルアミド)(50:50)
 GCP-7 ポリ(2-N,N-ジメチルアミノエチル
アクリルアミド)-グラフト-ポリ(2-カルボキシ
エチルアクリレート)(65:35)
 GCP-8 ポリアクリルアミド-グラフト-ポリ
(N,N-ジメチルアクリルアミド)(40:60)
 GTP-1 ポリ(アクリル酸-*co*-メタクリル酸)-
グラフト-ポリ(N-*t*-ブチルアクリルアミド)(3
0:20:50)
 GTP-2 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(アクリ
ルアミド-*co*-N-*t*-ブチルアクリルアミド)(5
5:25:20)
 GTP-3 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(アクリ
ルアミド-*co*-2-ヒドロキシアクリレート)(40:
50:10)
 GTP-4 ポリメタクリル酸-グラフト-ポリ(2-
N,N-ジ-*n*-ブチルアミノエチルアクリルアミド-
コ-2-N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート)
(50:30:20)
 GTP-5 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート
-*co*-アクリル酸)-グラフト-ポリ(2-N,N-ジ
メチルアミノエチルアクリレート)(30:15:5
5)
 GTP-6 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレート
-*co*-2-ヒドロキシエチルアクリレート)-グラフト
-ポリ(2-N,N-ジメチルアミノエチルアクリレ
ト)(30:20:50)
 GTP-7 ポリ(アクリル酸-*co*-2-ヒドロキシ
エチルアクリレート)-グラフト-ポリ(N,N-ジ
メチルアクリルアミド)(40:10:50)
 GTP-8 ポリ(スチレン-*co*-メタクリル酸)-
グラフト-ポリアクリルアミド(10:60:30)
 GTP-9 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(3-N
-メチルアミノプロピラクリレート-*co*-*t*-ブチルア
クリレート)(45:45:10)
 GTP-10 ポリアクリル酸-グラフト-ポリ(N,
N-ジメチルアクリルアミド-*co*-N-*n*-プロピラ
クリルアミド)(35:25:40)
 GTP-11 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレ
ト-*co*-ヒドロキシメチルスチレン)-グラフト-ポリ
(2-N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート)
(30:55:15)
 (d) ポリマーの混合
 MP-1 ポリアクリル酸:ポリ(N-*t*-ブチルア
クリルアミド)(50:50)
 MP-2 ポリアクリル酸:ポリ(N,N-ジメチルア
クリルアミド)(55:45)

MP-3 ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレー
ト):ポリアクリルアミド(50:50)
 MP-4 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレー
ト):ポリ(2-N,N-ジメチルアミノエチルアクリ
レート)(50:50)
 MP-5 ポリアクリル酸:ポリ(2-N,N-ジメチ
ルアミノエチルアクリレート)(65:35)
 MP-6 ポリアクリルアミド:ポリ(2-N,N-ジ
メチルアミノエチルアクリルアミド)(50:50)
 MP-7 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレー
ト):ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)(6
5:35)
 MP-8 ポリアクリル酸:ポリメタクリル酸:ポリ
(N-*t*-ブチルアクリルアミド)(30:20:5
0)
 MP-9 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポリ
(N,N-ジメチルアクリルアミド)(55:25:2
0)
 MP-10 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポ
リ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)(40:5
0:10)
 MP-11 ポリメタクリル酸:ポリ(N,N-ジ-*n*
-ブチルアクリルアミド):ポリ(2-N,N-ジメチ
ルアミノエチルアクリレート)(50:30:20)
 MP-12 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレー
ト):ポリアクリル酸:ポリ(2-N,N-ジメチルア
ミノエチルアクリレート)(30:15:55)
 MP-13 ポリ(2-カルボキシエチルアクリレー
ト):ポリ(2-ヒドロキシアクリレート):ポリ(2
-N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート)(3
0:20:50)
 MP-14 ポリアクリル酸:ポリ(N,N-ジメチ
ルアクリルアミド):ポリ(2-ヒドロキシエチルア
クリレート)(40:50:10)
 MP-15 ポリアクリル酸:ポリアクリルアミド:ポ
リ(2-N-メチルアミノエチルアクリレート)(5
5:25:20)
 MP-16 (ポリアクリルアミド-グラフト-ポリ
(N,N-ジメチルアクリルアミド)):ポリアクリ
ル酸(6.0:4.0)

本発明に用いられるポリマーは、一般によく知られて
いるラジカル重合法(例えば、大津隆行、木下雅悦共著
「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、12
4~154頁などに詳しい。)によって重合するのがよ
く、溶液重合法を用いるのが好ましい。

【0057】溶液重合法を用いる場合は、各モノマーを
適当な溶媒(例えば水、或いは水と水に混和しうる有機
溶媒(例えば、メタノール、エタノール、アセトン、
N,N-ジメチルホルムアルデヒドなど)との混合溶
媒)に溶解した後、重合反応を行ってもよいし、また、

各モノマーを溶液中に滴下しながら重合反応を行ってよい。その際滴下液中に、適當な補助溶媒（上記に同じ）を用いても構わない。

【0058】上記の溶液重合は、通常のラジカル開始剤（例えば、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩のようなアゾ系開始剤、過硫酸カリウムのような過酸化物開始剤）を用いて、一般に30℃ないし約100℃、好ましくは60℃ないし約95℃の温度で行われる。

【0059】本発明のスイッチ機能を有するグラフトポリマーは鎖状ポリマーにラジカルを発生させてからモノマーを共存させてグラフト化させてもよく、また重合中に連鎖移動剤を添加してポリマー末端に連鎖移動剤を付加させて重合を停止させ、この末端に反応性モノマーを反応させてポリマーを側鎖に持つマクロモノマーを合成し、それにモノマーを共存させて共重合させてもよい。グラフトポリマー合成例を下記に示す。

【0060】[GCP-8の合成例] 末端NH₂ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)の合成：開始剤としてカリウムパーサルフェート、連鎖移動剤としてメルカブトエチルアミン・ハイドロクロライド、そしてN, N-ジメチルアクリルアミドを精製水中に溶解し、45℃、2時間重合する。重合後透析により精製し、主鎖(幹)の末端にアミノ基を有するポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)を得る。

【0061】側鎖にポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)を有するモノマー(マクロモノマー)の合成：末端NH₂ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)とアクリルクロライドとを、水冷したジエチルエーテル中で激しく攪拌しながら炭酸カリウム水溶液を滴下し、水層よりマクロモノマーを得る。

【0062】グラフトポリマーの合成：ジメチルホルムアミド中にマクロモノマーとアクリル酸とを溶解し、開始剤としてアゾイソブチロニトリルを用いて70℃、2.5時間重合する。重合後、貯溶媒として酢酸エチルをこれに加え、再沈殿法により精製しGCP-8を得る。このように得られるグラフトポリマーの組成については、元素分析及び¹H-NMRにより確認する。上記合成により得られたグラフトポリマーGCP-8は確認の結果、ポリアクリル酸(幹ポリマー成分)が約40モル%、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)(枝ポリマー成分)が約60モル%であった。また、マクロモノマーの重量平均分子量は20,000であった。

【0063】本発明のスイッチ機能を有するポリマーの分子量や重合度は、ある大きさ以上あれば本発明の効果に対して実質上大きな影響がないが、あまり高分子量になると、溶媒あるいは補助有機溶媒に溶解する際に時間がかかる等の問題を起こし易くなる。従って本発明に使用し得るポリマーの分子量は好ましくは100万以下2000以上、より好ましくは40万以下5000以上、

更に好ましくは15万以下1万以上である。

【0064】本発明のスイッチ機能を有するポリマーは親水性コロイドとしてのゼラチンを含む層に共存させるのが好ましい。つまり、ゼラチンを主成分とするハロゲン化銀乳剤層(感光層)あるいは保護層のような非感光層の親水性コロイド層に含有させるのがよい。支持体上の片面側のハロゲン化銀乳剤層及び保護層を含む非感光層を含めた少なくとも3層の親水性コロイド層の全ての層にスイッチ機能を有するポリマーを含有させてもよいし、また全層のうち少なくとも1層に該ポリマーを含有させれば、他の層に入れなくても十分である。非感光層としては保護層の他に接着層、ハレーション防止層、中間層、紫外線吸収層、X線フィルムの場合には横断光遮断層等があり、それらが1層で複数の機能を兼ね備える場合もある。上記X線フィルムの画像鮮銳性を向上させる目的で、横断光遮光層をハロゲン化銀乳剤層の下側に設ける場合があるが、その層には、横断光を吸収させる目的で染料の固体微粒子分散体が含まれ、染料としては例えばpH9以上のアルカリには可溶で、pH7以下では難溶な構造を有する染料であれば特に制限はないが、現像処理時の脱色性がよい点で特開平6-308670号公報に記載の一般式(I)の化合物が好ましく用いられる。

【0065】近年、印刷用やX線用の如き特に迅速現像性が要求されているハロゲン化銀写真感光材料では、そのためゼラチン量を低減することが行われているが、本発明のスイッチ機能を有するポリマーを親水性コロイド層中のゼラチンと共存させることにより、より現像促進性が上がり、更なるゼラチン量の低減が可能となる。本発明の親水性コロイド層のゼラチン量は、支持体上のハロゲン化銀乳剤層を有する側の全親水性コロイド層のゼラチン付量として4.0g/m²以下が好ましく、0.5g/m²以上3.0g/m²がより好ましく、特に1.0g/m²以上2.0g/m²が好ましい。

【0066】本発明において、使用されるゼラチンには、通常生産されているアルカリ処理ゼラチンや酸処理ゼラチンが用いられる。この他酵素処理ゼラチン、不活性ゼラチン、誘導体ゼラチン、ポリマー-グラフト化ゼラチン等も好ましく用いられる。

【0067】ゼラチン以外の親水性コロイドとして、アルブミン、可溶性コラーゲン、寒天、アルギン酸(ソーダ)等を挙げることが出来る。

【0068】本発明の親水性コロイド層は、通常のハロゲン化銀写真感光材料と同様に、現像処理に対して、例えばゼラチンが溶解せず膨潤させるようにするために、親水性コロイド層を硬膜剤を用いて低輝度に架橋させる必要がある。本発明の親水性コロイドに使用することの出来る硬膜剤としては、アルデヒド系、アジリジン系(例えば、PBLレポート、19921、米国特許第2,950,197号、同第2,964,404号、同第

2, 983, 611号、同第3, 271, 175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの)、イソオキサゾール系(例えば、米国特許第3, 331, 609号明細書に記載のもの)、エポキシ系(例えば、米国特許第3, 047, 394号、西独特許第1, 085, 663号及び英國特許第1, 033, 518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの)、ビニルスルホン系(例えば、PBレポート19, 920、西独特許第1, 100, 942号、同第2, 337, 412号、同第2, 545, 722号、同第2, 635, 518号、同第2, 742, 308号、同第2, 749, 260号、英國特許第1, 251, 091号の各明細書、また特願昭45-54236号及び同48-110996号、更に、米国特許第3, 539, 644号、同第3, 491, 911号の各明細書に記載のもの)、アクリロイル系(例えば、特開昭48-27949号公報、米国特許第3, 640, 720号明細書に記載のもの)、カルボジイミド系(例えば、米国特許第2, 938, 892号、同第4, 043, 818号、同第4, 061, 499号各明細書に記載のもの)、トリアジン系(例えば、西独特許第2, 410, 973号、同第2, 553, 915号、米国特許第3, 325, 287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの)、オキサゾリン系(例えば、特開平5-295275号公報に記載のもの)、高分子型(例えば、英國特許第822, 061号、米国特許第3, 623, 878号、同第3, 396, 029号、同第3, 226, 234号の各明細書)、特公昭47-18578号、同47-18579号、同47-48896号の各公報に記載のもの)、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エヌテル系、N-メチロール系の硬膜剤が単独または組み合わせて使用出来る。該硬膜剤を例示すると、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルデヒド、ジメチロールウレア、メチロールジメチルヒダントイン、2, 3-ジヒドロキシジオキサン、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホニル)メチルエーテル、N, N'-メチレンビス(β - (ビニルスルホニル)プロピオンアミド)、ビス(ビニルスルホニル)-2-ヒドロキシプロピレン、テトラキス(ビニルスルホニルメチル)メタン、2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジン、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン等を挙げることが出来る。

【0069】本発明でいう蒸留水による膨潤率は次式で表される。

【0070】(蒸留水による膨潤率) = (蒸留水浸漬時の層の厚み - 初期層厚み) / (初期層厚み) × 100%
ここで、蒸留水浸漬時の層の厚みとは、写真を21℃の蒸留水に3分間浸漬させたときの層の厚みを意味する。

初期層厚みとは写真を23℃、55%RHの相対湿度にて12時間保存調湿させた時の層の厚みを意味する。なお、ここで用いられる写真は、40℃、55%RHの相対湿度にて16時間インキュベーション処理をして硬膜度を安定させたものを使用する。

【0071】上記膨潤率を求める時の層の厚みの測定は、米国特許第3, 841, 872号明細書の例12に記載の方法にて定義される。

【0072】本発明の写真に用いるハロゲン化銀としては、高感度を得るために平板状粒子が用いられる。ハロゲン化銀組成としてAgBr, AgCl, AgClBr, AgClBrI, AgBrI等任意に用いることができるが、AgBrかAgClBrが好ましい。

【0073】平板状粒子は、米国特許第4, 439, 520号、同4, 425, 425号及び同4, 414, 304号等の明細書に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。平板状粒子は、特定表面部位に組成の異なるハロゲン化銀をエピタキシャル成長させたり、シェリングさせたりすることができる。また感光核を制御するために、平板状粒子の表面あるいは内部に転移線を持たせてもよい。

【0074】本発明の平板状粒子は、平板状粒子が使用されている乳剤層の全粒子の投影面積の総和の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることが好ましい。特に平板状粒子の割合が60%から70%、さらに80%へと増大するほど好ましい結果が得られる。ここでいうアスペクト比が平板状粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と2つの平行平面間距離の比を表す。本発明においてアスペクト比は2以上20未満、3以上16未満であることが好ましい。

【0075】本発明の平板状粒子は、厚みが0. 5ミクロン以下、好ましくは0. 3ミクロン以下であることが好ましい。また、平板粒子の分布は、しばしば使用される変動係数(投影面積を円近似した場合の標準偏差Sを直径Dで割った値S/Dの100倍)が30%以下、特に20%以下である单分散乳剤であることが好ましい。また平板粒子と正常晶の非平板粒子を2種以上混合してもよい。

【0076】平板粒子の形成時に粒子の成長を制御するためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、チオエーテル化合物、チオン化合物などを使用することができる。また、物理熟成時や化学熟成時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム等の金属塩等を共存させることができる。

【0077】本発明のハロゲン化銀粒子は全投影面積の50%以上が、以下の条件を満足する平板状粒子である場合、低補充処理の点で好ましい結果が得られる。

【0078】a) 平行な主平面が(100)面であり、かつアスペクト比2以上である
b) 塩化銀含有率が20モル%以上である

より好ましくは、塩化銀含有率が30モル%以上70モル%以下である。さらに好ましくは上記条件を満足する平板状粒子が全投影面積の80%以上であることである。

【0079】ここでいう主平面は実質的に直方体乳剤粒子を形成する結晶表面のうち、面積が最も大きな平行する一組の面であり、またアスペクト比とは、粒子の主平面を形成する平均の縁長さに対する主平面間の厚みの比をいう。

【0080】主平面の平均の縁長さは、例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍～5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子の縁長さ又は投影時の面積を実測することによって得られる。(測定粒子個数は無差別に1000個以上あるものとする。)また、粒子厚みも同様に電子顕微鏡写真を実測することによって得られる。

【0081】主平面が(100)面であることは電子回折法やX線回折法により調べることができる。また、電子顕微鏡写真の観察では、(100)主平面を有する粒子は、その主平面が直交方形(正方形もしくは長方形)面であることから調べることができる。

【0082】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、(a)分散媒体中に銀塩及びハロゲン化物塩を導入し平板状粒子の核形成を行う工程、(b)核形成に引き続き、平板状粒子の(100)主面を維持する条件下でオストワルド熟成を行う工程、(c)所望の粒径、塩化銀含有率になるように、粒子成長を行う工程によって調製される。

【0083】核形成時の銀塩とハロゲン化物塩を反応させる形式としてはダブルジェット法(同時混合法)を用いることが好ましい。

【0084】粒子成長時にも同時混合法が用いられるが、同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

【0085】本発明のハロゲン化銀乳剤は、その粒子形成時の一部または全工程が微細なハロゲン化銀粒子を供給することによる粒子形成工程であってもよい。

【0086】微粒子の粒子サイズはハライドイオンの供給速度を支配するため、その好ましい粒子サイズはホストのハロゲン化銀粒子のサイズやハロゲン組成によって変わるが、平均球相当直径が0.3μm以下のものが用いられる。より好ましくは0.1μm以下である。微粒子がホスト粒子上に再結晶化によって積層するためには、この微粒子サイズはホスト粒子の球相当直径より小さいことが望ましく、更に好ましくは、この球相当直径の1/10以下である。

【0087】本発明の実施に際して用いられるハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に可溶性塩類を除去して化学増感に適するpAgイオン濃度にす

るためにヌーデル水洗法、フロキュレーション沈降法などを用いてよく、好ましい水洗法としては例えば、特公昭35-16086号公報記載のスルホ基を含む芳香族炭化水素系アルデヒド樹脂を用いる方法、または特開平2-7037号公報記載の高分子凝集剤である例示G-3、G-8などを用いる脱塩法を挙げることができる。また、リサーチ・ディスクロージャー(以降RDと略す)102巻、1972年10月号、10208及び131巻、1975年3月号、13122に記載されている限外済過法を用いて脱塩を行ってもよい。

【0088】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感としてセレン増感またはテルル増感を施すのが好ましい。本発明に用いられるセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含む。例えば、これに関しては、米国特許第1,574,944号、同第1,602,592号及び同第1,623,499号明細書、あるいは特開昭60-150046号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号等公報に記載されている。有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアネート類(例えば、アリルイソセレノシアネート等)、セレノ尿素類(例えば、N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N,N'-トリエチルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N,N,N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等)、セレノケトン類(例えば、セレノニアセトン、セレノニアセトフェノン等)、セレノアミド類(例えば、セレノニアセトアミド、N,N-ジメチルセレノベンズアミド等)、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類(例えば、2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等)、セレノフォスフェート類(例えば、トリ-p-トリセレノフォスフェート等)、セレナイト類(ジエチルセレナイト、ジエチルジセレナイト、トリフェニルfosfinセレナイト等)が挙げられる。特に、好ましいセレン増感剤は、セレノ尿素類、セレノアミド類、及びセレノケトン類である。

【0089】これらのセレン増感剤の使用技術の具体例は下記の特許明細書に開示されている。即ち米国特許第1,574,944号、同第1,602,592号、同第1,623,499号、同第3,297,446号、同第3,297,447号、同第3,320,069号、同第3,408,196号、同第3,408,197号、同第3,442,653号、同第3,420,670号、同第3,591,385号、フランス特許第2,693,038号、同第2,093,209号等明細書、特公昭52-34491号、同52-34492号、同53-295号、同57-22090号、特開昭59-180536号、同59-185330号、同59-181337号、同59-187338号、同59

-192241号、同60-150046号、同60-151637号、同61-246738号、特開平3-4221号、同3-24537号、同3-111838号、同3-116132号、同3-148648号、同3-237450号、同4-16838号、同4-25832号、同4-32831号、同4-96059号、同4-109240号、同4-140738号、同4-140739号、同4-147250号、同4-149437号、同4-184331号、同4-190225号、同4-191729号、同4-195035号等公報、英國特許第255,846号、同第861,984号明細書。尚、H. E. Spencer等著Journal of Photographic Science誌、31巻、158~169頁(1983)等の科学文献にも開示されている。

【0090】セレン増感剤の使用量は使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} モル~ 10^{-4} モル程度を用いる。また、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水またはメタノール、エタノール、酢酸エチルなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でも、或いは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平4-140739号公報に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でも良い。

【0091】セレン増感剤を用いる化学熟成の温度は、40~90°Cの範囲が好ましい。より好ましくは45°C以上80°C以下である。またpHは4~9、pAgは6~9.5の範囲が好ましい。

【0092】テルル増感剤及び増感法に関しては、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、同第3,531,289号、同第3,655,394号、英國特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号等明細書、特開平4-204640号、同4-333043号等公報に開示されている。テルル増感剤の例としては、テルロ尿素類(例えば、N,N-ジメチルテルロ尿素、テトラメチルテルロ尿素、N-カルボキシエチル-N,N'-ジメチルテルロ尿素、N,N'-ジメチル-N'フェニルテルロ尿素)、ホスフィンテルリド類(例えば、トリプチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド、ブチルージイソプロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド)、テルロアミド類(例えば、テルロアセトアミド、N,N-ジメチルテルロベンズアミド)、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアナート類などが挙げられる。テルル増感剤の使用技術は、セレン増

感剤の使用技術に準じる。

【0093】また、セレン増感またはテルル増感にイオウ増感、還元増感、貴金属増感を組み合わせて用いてよい。

【0094】硫黄増感剤としては、米国特許1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,668号、同第3,501,313号、同第3,656,955号、西独出願公開(Oボリマー-S)第1,422,869号等明細書、特開昭56-24937号、同55-45016号等公報に記載されている硫黄増感剤を用いることが出来る。具体例としては、1,3-ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、1-エチル、3-(2-チアゾリル)チオ尿素などのチオ尿素誘導体、ローダニン誘導体、ジチアカルバミン酸類、ポリスルフィド有機化合物、硫黄単体などが好ましい例として挙げられる。尚、硫黄単体としては斜方晶系に属する α -硫黄が好ましい。

【0095】還元増感を併用することも好ましい。該還元増感は、ハロゲン化銀粒子の成長途中に施すのが好ましい。成長途中に施す方法としては、ハロゲン化銀粒子が成長しつつある状態で還元増感を施す方法だけでなく、ハロゲン化銀粒子の成長を中断した状態で還元増感を施し、その後に還元増感されたハロゲン化銀粒子を成長せしめる方法をも含む。

【0096】本発明に係わるハロゲン化銀乳剤層使用にする金増感剤としては、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアノ酸金等の他に、チオ尿素類、ローダニン類、その他各種化合物の金錯体を挙げることができる。

【0097】セレン増感剤、テルル増感剤、硫黄増感剤、還元増感剤及び金増感剤の使用量は、ハロゲン化銀乳剤の種類、使用する化合物の種類、熟成条件などによって一様ではないが、通常は、ハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル~ 1×10^{-9} モルであることが好ましい。更に好ましくは 1×10^{-5} モル~ 1×10^{-8} モルである。

【0098】本発明においてセレン増感剤、テルル増感剤、硫黄増感剤、還元増感剤及び金増感剤の添加方法は、水或いはアルコール類、その他無機或いは有機溶媒に溶解し、溶液の形態で添加しても良く、水に不溶性の溶媒或いはゼラチンのような媒体を利用して、乳化分散させて得られる分散物の形態で添加しても良い。

【0099】本発明において用いる増感色素は任意である。例えばシアニン色素を好ましく用いることができる。その場合、特開平1-100533号公報に記載された一般式(1)~(3)で表されるS-1~S-124の化合物を好ましく使用できる。

【0100】なお、上記増感色素を添加する場合は、2種以上を併用してもよい。この場合には2種以上の増感色素を混合して同時に添加してもよいし、また異なる時

期に別々に添加してもよい。また、添加量は、銀1モル当たり1mg～1000mg、好ましくは5mg～500mgがよい。更に、これらの増感色素を添加する前にヨウ化カリウムを添加しておいてその後に添加することが好ましい。

【0101】本発明に係るハロゲン化銀乳剤層に用いる増感色素は、ハロゲン化銀粒子形成時ならびに形成後塗布までの任意の時期に添加してよいが、脱塩工程終了前が好ましい。

【0102】添加するときの反応液（通常反応釜中）のpHは、4～10の範囲内であることが好ましい。更に好ましくはpH6～9の範囲内がよい。反応液（反応釜）中のpAgは5～11であることが好ましい。

【0103】本発明に係るハロゲン化銀乳剤層に用いる増感色素は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらは適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジン、あるいはこれらの混合溶媒に溶解し、溶液の形で添加することもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、水不溶性増感色素を水に溶解することなしに高速インペラーフィルターにより微粒子分散液として添加してもよい。

【0104】本発明においては、マット剤として米国特許第2,992,101号、同第2,701,245号、同第4,142,894号、同第4,396,706号明細書に記載のようなポリメチルメタクリレートのホモポリマーまたはメチルメタクリレートとメタクリル酸とのポリマー、デンプンなどの有機化合物、不定形シリカ、二酸化チタン、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム等の無機化合物の微粒子を使用することができる。粒子サイズとしては、0.6～10μm、特に1～5μmであることが好ましい。

【0105】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の表面層には滑り剤として米国特許第3,489,576号、同第4,047,958号等明細書に記載のシリコーン化合物、特公昭56-23139号公報に記載のコロイダルシリカの他に、パラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、デンプン誘導体等を用いることができる。

【0106】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、トリメチロールプロパン、ベンタンジオール、ブタンジオール、エチレングリコール、グリセリン等のポリオール類を可塑剤として添加することができる。

【0107】さらに、本発明のハロゲン化銀写真感光材料の構成層には、耐圧力性向上の目的でポリマーラテックスを含有させてもよい。かかるポリマーとしてはアクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーまたはアクリル酸、スチレン等とのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基またはゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマーまたはコポリマーを好ましく用いることができる。とくに、

バインダーであるゼラチンとの親和性を高めるために、アクリル酸のアルキルエステル、スチレン等疎水性モノマーを主成分とした水溶性基またはゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。ポリマーラテックスのコポリマー成分の一つに水溶性基有するモノマーを共重合させてもよい。そのモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等であり、ゼラチンとの架橋性基を有するモノマーの望ましい例としてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミド等である。

【0108】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像する好ましい現像液としては現像主薬として、特開平4-15641号あるいは同4-16841号公報などに記載のジヒドロキシベンゼン、例えばハイドロキノン、バラアミノフェノール類、例えばp-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノールなど、3-ピラゾリドン類としては、例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、5,5-ジメチル-1-フェニル-3-ピラゾリドン等で、またこれらを併用して用いることが好ましい。

【0109】また、上記バラアミノフェノール類、3-アミノピラゾリドン類の好ましい使用量は0.004モル/1であり、より好ましくは0.04～0.12モル/1である。

【0110】また、これら全現像処理液構成成分中に含まれるジヒドロキシベンゼン類、バラアミノフェノール類、3-ピラゾリドン類の総モル数が0.1モル/1以下が好ましい。

【0111】保恒剤としては、亜硫酸塩類、例えば亜硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、レダクトン類、例えばビペリジノヘキソースレダクトンなどを含んでもよく、これらは、好ましくは0.2～1モル/1、より好ましくは0.3～0.6モル/1用いるのがよい。また、アスコルビン酸類を多量に添加することも処理安定性につながる。

【0112】アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、第三磷酸ナトリウム、第三磷酸カリウムの如きpH調節剤を含む。さらに特開昭61-28708号公報に記載の硼酸塩、特開昭60-93439号公報に記載のサッカローズ、アセトオキシム、5-スルホナリチル酸、磷酸塩、炭酸塩などの緩衝剤を用いてもよい。これらの薬剤の含有量は現像液のpHを9.0～13、好ましくはpH10～12.5とするように選ぶ。

【0113】溶解助剤としては、ポリエチレングリコール類、およびこれらのエステルなど、増感剤としては、

例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。

【0114】銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号公報に記載の銀汚れ防止剤、同3-51844号公報に記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特開平5-289255号公報のシスティン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましくもちいられる。

【0115】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツイミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系化合物が用いられる。

【0116】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。この他、ポリマー、F. A. メンソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカルプレス社刊(1966年)の226~229頁、米国特許第2,193,015号及び同第2,592,364号明細書、特開昭48-64933号公報などに記載のものを用いてよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号公報記載の鉄とのキレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタ矽酸ナトリウム、ヘキサメタ矽酸カルシウム、ポリ矽酸塩等がある。

【0117】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。

【0118】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理を行うにあたり、現像補充液及び定着補充液のそれを1m²につき20m¹から300m¹でよく、好ましくは35m¹から100m¹である。本発明のスイッチ機能を有するポリマーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に対しては、酸ポリマーを含有する従来のハロゲン化銀写真感光材料から処理液に溶出して液やフィルムを汚染することが少なくあまり過剰な補充液は必要としない。

【0119】処理疲労と酸化疲労相当分を補充する方法としては、特開昭55-126243号公報に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号公報に記載の面積補充、特開平1-149156号公報に記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよい。

【0120】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。pH3.8以上、好ましくは4.2~5.5である。

【0121】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸

アンモニウムの濃度は0.1~5モル/1の範囲が好ましく、より好ましくは0.8~3モル/1の範囲である。

【0122】本発明に使用する定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが好ましく用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加するのが好ましい。

【0123】その他の定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等のpH緩衝剤、鉛酸(硫酸、硝酸)や有機酸(クエン酸、蔥酸、リンゴ酸など)、塩酸などの各種酸や金属水酸化物(水酸化カリウム、ナトリウム)等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。

【0124】定着促進剤としては、例えば特公昭45-35754号、同58-122535号及び同58-122536号公報に記載のチオ尿素誘導体、米国特許第4,126,459号明細書に記載のチオエーテルなどが挙げられる。

【0125】尚、本発明に使用するハロゲン化銀乳剤層は、現像処理中の膨潤率が150~250%が好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。ここで、水膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と、現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを使う。

【0126】本発明のスイッチ機能を有するポリマーを含有し、優れた迅速現像処理を示すハロゲン化銀写真感光材料は、全処理時間を10~45秒として処理することが出来る。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、現像と定着工程の温度及び時間は約25°C~50°Cで各々15秒以下であるが、好ましくは30°C~40°Cで2秒~10秒である。水洗工程は、2~3段の向流水洗方式を用いることによって、節水処理ができる。また少量の水洗水で水洗するときにはスクイズローラー洗浄槽を設けることが好ましい。水洗工程の温度及び時間は5°C~50°Cで2秒~10秒が好ましい。本発明では現像、定着、水洗された写真はスクイズローラーを経て乾燥される。乾燥方式は熱風対流乾燥、遠赤外線ヒーターによる放射乾燥、ヒートローラーによる伝熱乾燥のいずれかまたは併用を用いる事ができる。乾燥温度と時間は40°C~100°Cで4秒~15秒で行われる。本発明における全処理時間とは自動現像機の挿入口にフィルムの先端を挿入してから、現像槽、渡り部分、定着槽、渡り部分、水洗槽、渡り部分、乾燥部分を通過して、フィルムの先端が乾燥出口からでてくるまでの全時間である。

【0127】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0128】実施例1

例えば四級アンモニウム塩など、現像促進剤、界面活性剤などを含有させることができる。

【0114】銀スラッジ防止剤としては、特開昭56-106244号公報に記載の銀汚れ防止剤、同3-51844号公報に記載のスルフィド、ジスルフィド化合物、特開平5-289255号公報のシステイン誘導体あるいはトリアジン化合物が好ましくもちいられる。

【0115】有機抑制剤としてアゾール系有機カブリ防止剤、例えばインダゾール系、イミダゾール系、ベンツイミダゾール系、トリアゾール系、ベンツトリアゾール系、テトラゾール系、チアジアゾール系化合物が用いられる。

【0116】無機抑制剤としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムなどを含有する。この他、ポリマー、F. A. メンソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」フォーカルプレス社刊(1966年)の226~229頁、米国特許第2,193,015号及び同第2,592,364号明細書、特開昭48-64933号公報などに記載のものを用いてもよい。処理液に用いられる水道水中に混在するカルシウムイオンを隠蔽するためのキレート剤には、有機キレート剤として特開平1-193853号公報記載の鉄とのキレート安定化定数が8以上のキレート剤が好ましく用いられる。無機キレート剤としてヘキサメタ磷酸ナトリウム、ヘキサメタ磷酸カルシウム、ポリ磷酸塩等がある。

【0117】現像硬膜剤としてはジアルデヒド系化合物を用いてもよい。この場合、グルタルアルデヒドが好ましく用いられる。

【0118】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を現像処理を行うにあたり、現像補充液及び定着補充液のそれを1m²につき20mlから300mlでよく、好ましくは35mlから100mlである。本発明のスイッチ機能を有するポリマーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に対しては、酸ポリマーを含有する従来のハロゲン化銀写真感光材料から処理液に溶出して液やフィルムを汚染することが少なくあまり過剰な補充液は必要としない。

【0119】処理疲労と酸化疲労相当分を補充する方法としては、特開昭55-126243号公報に記載の幅、送り速度による補充、特開昭60-104946号公報に記載の面積補充、特開平1-149156号公報に記載の連続処理枚数によりコントロールされた面積補充でもよい。

【0120】好ましい定着液としては、当業界で一般に用いられている定着素材を含むことができる。pH 3.8以上、好ましくは4.2~5.5である。

【0121】定着剤としては、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウムなどのチオ硫酸塩であり、定着速度からチオ硫酸アンモニウムが特に好ましい。該チオ硫酸

アンモニウムの濃度は0.1~5モル/1の範囲が好ましく、より好ましくは0.8~3モル/1の範囲である。

【0122】本発明に使用する定着液は酸性硬膜を行うものであってもよい。この場合硬膜剤としてはアルミニウムイオンが好ましく用いられる。例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、カリ明礬などの形態で添加するのが好ましい。

【0123】その他の定着液には、所望により亜硫酸塩、重亜硫酸塩等の保恒剤、酢酸、硼酸等のpH緩衝剤、鉱酸(硫酸、硝酸)や有機酸(クエン酸、磷酸、リンゴ酸など)、塩酸などの各種酸や金属水酸化物(水酸化カリウム、ナトリウム)等のpH調整剤や硬水軟化能を有するキレート剤を含むことができる。

【0124】定着促進剤としては、例えば特公昭45-35754号、同58-122535号及び同58-122536号公報に記載のチオ尿素誘導体、米国特許第4,126,459号明細書に記載のチオエーテルなどが挙げられる。

【0125】尚、本発明に使用するハロゲン化銀乳剤層は、現像処理中の膨潤率が150~250%が好ましく、膨張後の膜厚が70μm以下が好ましい。ここで、水膨潤率とは各処理液中で膨潤した後の膜厚と、現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものと言う。

【0126】本発明のスイッチ機能を有するポリマーを含有し、優れた迅速現像処理を示すハロゲン化銀写真感光材料は、全処理時間を10~45秒として処理することがが出来る。本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、現像と定着工程の温度及び時間は約25°C~50°Cで各々15秒以下であるが、好ましくは30°C~40°Cで2秒~10秒である。水洗工程は、2~3段の向流水洗方式を用いることによって、節水処理ができる。また少量の水洗水で水洗するときにはスクイズローラー洗浄槽を設けることが好ましい。水洗工程の温度及び時間は5°C~50°Cで2秒~10秒が好ましい。本発明では現像、定着、水洗された写真はスクイズローラーを経て乾燥される。乾燥方式は熱風対流乾燥、遠赤外線ヒーターによる放射乾燥、ヒートローラーによる伝熱乾燥のいずれかまたは併用を用いる事ができる。乾燥温度と時間は40°C~100°Cで4秒~15秒で行われる。本発明における全処理時間とは自動現像機の挿入口にフィルムの先端を挿入してから、現像槽、渡り部分、定着槽、渡り部分、水洗槽、渡り部分、乾燥部分を通過して、フィルムの先端が乾燥出口からでてくるまでの全時間である。

【0127】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0128】実施例1

(E-1乳剤の調製) 以下の方法により純臭化銀の六角平板状種乳剤EM-Aを作製した。

| | | |
|--|---------------------|--|
| A 1 | | |
| オセインゼラチン | 60. 2 g | |
| 蒸留水 | 20. 0 l | |
| $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{17}-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ | | |
| H (n+m=5~7) | 10%メタノール水溶液 5. 6 ml | |
| KBr | 26. 8 g | |
| 10%H ₂ SO ₄ | 144 ml | |

| | | |
|---------------|-------------|--|
| B 1 | | |
| 硝酸銀 | 1487. 5 g | |
| 蒸留水で | 3500 ml にする | |
| C 1 | | |
| KBr | 1050 g | |
| 蒸留水で | 3500 ml にする | |
| D 1 | | |
| 1. 75N KBr水溶液 | | |

35°Cにおいて、特公昭58-58288号及び同58-58289号公報に示される混合攪拌機を用いて、溶液A 1に溶液B 1及び溶液C 1の各々64. 1 mlを同時混合法により2分の時間を要して添加し、核形成を行った。

【0130】溶液B 1及び溶液C 1の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A 1の温度を60°Cに上昇させ、再び溶液B 1と溶液C 1を同時混合法により、各々68. 5 ml/分の流量で50分間添加した。この間の銀電位(飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定)を溶液D 1を用いて+6 mVにな

| | | |
|--|----------------------|--|
| A 2 | | |
| オセインゼラチン | 29. 4 g | |
| $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{17}-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m$ | | |
| H (n+m=5~7) | 10%メタノール水溶液 1. 25 ml | |
| 種乳剤EM-A | 2. 65モル相当 | |
| 蒸留水で | 3000 ml とする | |

| | | |
|------------------------------|-------------|--|
| B 2 | | |
| 3. 50N AgNO ₃ 水溶液 | 1760 ml | |
| C 2 | | |
| KBr | 737 g | |
| 蒸留水で | 1760 ml とする | |
| D 2 | | |
| 1. 75N KBr水溶液 | | |

60°Cにおいて、特公昭58-58288号及び同58-58289号公報に示される混合攪拌機を用いて、溶液A 2に溶液B 2及び溶液C 2の全量を同時混合法(ダブルジェット法)により添加終了時の流速が添加開始時の流速の3倍になるように110分の時間を要し添加成長を行った。この間の銀電位は溶液D 2を用いて+40 mVになるように制御した。

【0133】添加終了後、過剰な塩類を除去するため、以下に示す方法で沈澱脱塩を行った。

下記銀電位制御量

るようく制御した。添加終了後3%KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行い種乳剤EM-Aとした。このように作成した種乳剤EM-Aは、電子顕微鏡観察により、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接比が1. 0~2. 0の六角平板状粒子よりなり、六角平板の平均厚さ0. 07 μm、平均直径(円直径換算)は0. 5 μm、変動係数は25%であった。

【0131】上記種乳剤EM-Aを使い、以下の4種類の溶液を用いて平板状純臭化銀乳剤E-1を作製した。

【0132】

| | | |
|--|--|--|
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

| | | |
|------------------------------|-------------|--|
| B 2 | | |
| 3. 50N AgNO ₃ 水溶液 | 1760 ml | |
| C 2 | | |
| KBr | 737 g | |
| 蒸留水で | 1760 ml とする | |
| D 2 | | |
| 1. 75N KBr水溶液 | | |

下記銀電位制御量

1. 混合終了した反応液を40°Cにして、フタル化ゼラチンを20 g/Ag X 1モル加え、5.6 wt%酢酸を加えてpHを4.30まで落とし、静置し、デカンテーションを行う
2. 40°Cの純水1.8 l/Ag X 1モルを加え、10分間攪拌させた後、静置、デカンテーションを行う
3. 上記2の工程をもう1回繰り返す
4. 後ゼラチン1.5 g/Ag X 1モルと炭酸ナトリウム、水を加え、pH 6.0にして分散させ、450 cc

/Ag X 1 モルに仕上げる。

【0135】得られた乳剤E-1の約3000個を電子顕微鏡により観察・測定し形状を分析したところ、平均円相当直径0.59μm、平均厚さ0.17μmの六角平板状粒子であり、変動係数は24%であった。

【0136】反応容器に溶液A5を加え、40°Cに保ち攪拌しながら、溶液B5及び溶液C5を同時混合法により30分を要して定速で添加した。添加中のpAgは常法のpAg制御手段で13.5に保った。生成した沃化銀は平均粒径0.06μmのβ-AgIとγ-AgIの混合物であった。この乳剤を沃化銀微粒子乳剤と呼ぶ。

【0137】(分光増感色素の固体微粒子分散物の調製)下記分光増感色素(A)及び(B)を100:1の比率で予め27°Cに調温した水に加え、高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって、分光増感色素の固体微粒子状の分散物を得た。このとき増感色素(A)の濃度が2%になるように調製した。

【0138】増感色素(A): 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ- (3-スルホプロピル) オキサカルボシアニン塩無水物

増感色素(B): 5, 5'-ジ- (ブキシカルボニル)-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ- (4-スルホブチル) ベンゾイミダゾロカルボシアニーナトリウム塩無水物

〈化学増感〉得られた乳剤E-1を以下の方法で分光増感及び化学増感を施すことによって、化学増感を行った。

第1層(横断光遮光層(AHL))

| | |
|---------------------------------------|---------------------|
| 固体微粒子分散体染料(AH) | 50mg/m ² |
| ゼラチン | 0.2g/m ² |
| デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 5mg/m ² |
| 化合物(I) | 5mg/m ² |
| 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジンナトリウム塩 | 5mg/m ² |
| コロイダルシリカ(平均粒径0.014μm) | 10mg/m ² |
| 化合物(L) | 0.2g/m ² |
| ポリスチレンスルホン酸カリウム | 50mg/m ² |

第2層(乳剤層(EMポリマー))

上記で得た乳剤E-1に下記の各種添加剤を加えた。

【0139】乳剤を60°Cにした後、増感色素(A)が銀1モル当たり460mgになるように、上記固体微粒子分散物を加えた後に、チオシアノ酸アンモニウム塩を銀1モル当たり7.0×10-4モルを加え、塩化金酸カリウムとチオ硫酸ナトリウム及びトリフェニルfosフィンセレナイトを銀1モル当たり3.0×10-6モル、添加して最適に化学熟成を行い、上記沃化銀微粒子乳剤を3×10-3モル/Ag 1モル添加後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン(TAI) 3×10-2モルで安定化した。

【0140】次に後記する添加剤を加え乳剤層塗布液とした。また同時に保護層塗布液も調製した。

【0141】〈下引済み支持体の作製〉濃度0.170に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフィルムベース(厚みが175μm)の一方の側に、スチレン-ブタジエン下引用ラテックス(固形分20%)の下引用ラテックス液を、もう一方の側の下層にはSnO₂ゴルとスチレン-ブタジエン下引用ラテックスと混合した塗布液を、乾燥後の膜厚が0.1μmになるように、上層にはゼラチンを0.1μmになるように同時に塗布し、120°Cで1分間乾燥した。塗布前には、0.5kV·A·min/m²のコロナ放電処理をした。

【0142】〈試料の作製〉上記支持体のそれぞれの両面に、下記の横断光遮光層と乳剤層塗布液と保護下層塗布液と保護上層塗布液とを下記の所定の塗布量になるように下から順に同時重層塗布し、乾燥した。

【0143】

| | |
|--|----------------------|
| テトラクロロパラジウム(2)酸カリウム | 100mg/m ² |
| 化合物(G) | 0.5mg/m ² |
| 2, 6-ビス(ヒドロキシアミノ)-4-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジンt-ブチルーカテコール | 5mg/m ² |
| ポリビニルピロリドン(分子量10,000) | 130mg/m ² |
| スチレン-無水マレイン酸共重合体 | 35mg/m ² |
| ポリスチレンスルホン酸ナトリウム | 80mg/m ² |
| トリメチロールプロパン | 80mg/m ² |
| ジェチレングリコール | 350mg/m ² |
| | 50mg/m ² |

| | |
|---|-----------------------|
| ニトロフェニルートリフェニルホスホニウムクロリド | 20 mg/m ² |
| 1, 3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム | 500 mg/m ² |
| 2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸ナトリウム | 5 mg/m ² |
| 化合物(H) | 0.5 mg/m ² |
| n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂ | 350 mg/m ² |
| 化合物(M) | 5 mg/m ² |
| 化合物(N) | 5 mg/m ² |
| 本発明のスイッチ機能を有するポリマー | 表1に記載 |
| 化合物(L) | 0.4 g/m ² |
| デキストリン(平均分子量1000) | 0.2 g/m ² |
| ソルビトール | 0.1 g/m ² |

ただし、ゼラチン付量は片面の全付量が表1記載の量になるように調整した。 【0145】

第3層(保護下層)

| | |
|--------------------------|----------------------|
| ゼラチン | 0.2 g/m ² |
| 化合物(L) | 0.2 g/m ² |
| ポリアクリル酸ナトリウム(平均分子量50000) | 30 mg/m ² |
| 化合物(K) | 15 mg/m ² |

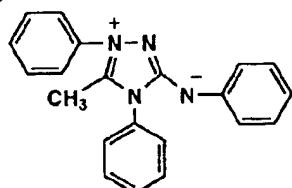
第4層(保護上層)

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| ゼラチン | 0.4 g/m ² |
| 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン | 50 mg/m ² |
| コロイダルシリカ(平均粒径0.014 μm) | 10 mg/m ² |
| ホルムアルデヒド | 20 mg/m ² |
| 2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン | |
| ナトリウム塩 | 10 mg/m ² |
| ビス-ビニルスルホニルメチルエーテル | 36 mg/m ² |
| ポリアクリルアミド(平均分子量10000) | 0.1 g/m ² |
| 化合物(Si) | 20 mg/m ² |
| 化合物(I) | 12 mg/m ² |
| 化合物(J) | 2 mg/m ² |
| 化合物(S-1) | 7 mg/m ² |
| 化合物(O) | 50 mg/m ² |
| 化合物(S-2) | 5 mg/m ² |
| 化合物(F-1) | 3 mg/m ² |
| 化合物(F-2) | 2 mg/m ² |
| 化合物(F-3) | 1 mg/m ² |
| 化合物(F-4) | 3 mg/m ² |
| 本発明のスイッチ機能を有するポリマー | 表1に記載 |

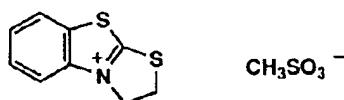
【0146】

【化9】

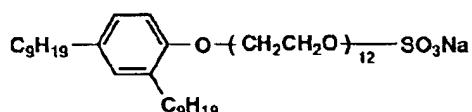
化合物 (G)



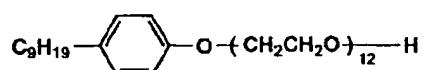
化合物 (H)



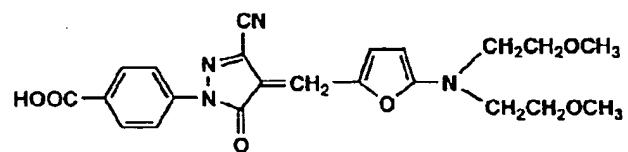
化合物 (I)



化合物 (J)



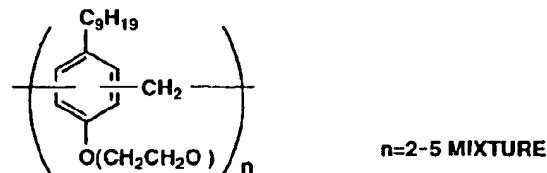
固体微粒子分散体染料 (AH)



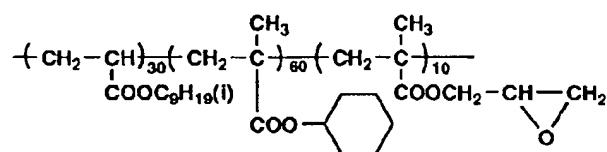
【0147】

【化10】

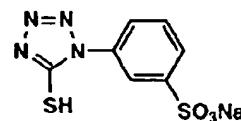
化合物 (K)



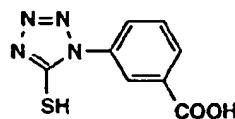
化合物 (L)



化合物 (M)



化合物 (N)



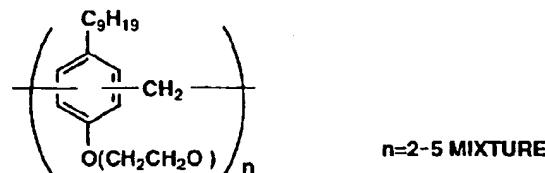
化合物 (O)



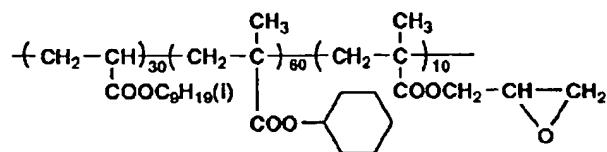
【0148】

【化11】

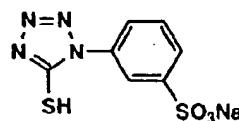
化合物 (K)



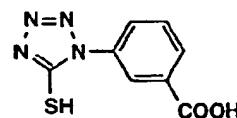
化合物 (L)



化合物 (M)



化合物 (N)



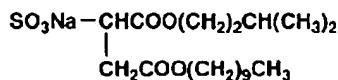
化合物 (O)



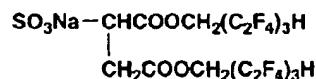
【0148】

【化11】

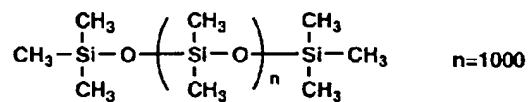
化合物(S-1)



化合物(S-2)



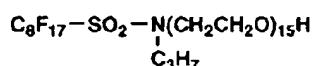
化合物(Si)



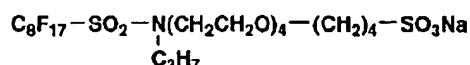
化合物(F-1)



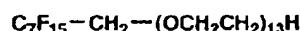
化合物(F-2)



化合物(F-3)



化合物(F-4)



【0149】なお、素材の付量は片面分であり、塗布銀量は片面分として1.0g/m²になるように調整した。

【0150】本発明及び比較試料のゼラチン付量、ポリ

マーの添加層、ポリマー種、ポリマー添加量を表1に示す。

【0151】

【表1】

| No. | | ゼラチン付量 g/m ² | 本発明のポリマー | | |
|-----|-----|----------------------------|----------|-------|-------------------------|
| | | | 添加層 | ポリマー種 | 添加量 g/m ² |
| 1 | 比較例 | 1.8 | E | P-1 | 0.4 |
| 2 | 比較例 | 1.8 | E | P-2 | 0.4 |
| 3 | 比較例 | 1.8 | E | P-3 | 0.4 |
| 4 | 比較例 | 1.8 | P | P-1 | 0.4 |
| 5 | 比較例 | 1.8 | E+P | P-1 | 計0.8(0.4,0.4) |
| 6 | 比較例 | 2.7 | E | P-1 | 0.4 |
| 7 | 比較例 | 1.2 | E | P-1 | 0.4 |
| 8 | 実施例 | 1.8 | E | MP-11 | 0.4 |
| 9 | 実施例 | 1.8 | E | GTP-2 | 0.4 |
| 10 | 実施例 | 1.8 | E | MP-13 | 0.5 |
| 11 | 実施例 | 1.8 | E | MP-1 | 0.4 |
| 12 | 実施例 | 1.8 | E | GCP-6 | 0.6 |
| 13 | 実施例 | 1.8 | E | RCP-4 | 0.4 |
| 14 | 実施例 | 1.8 | E | GTP-5 | 0.3 |
| 15 | 実施例 | 1.8 | E | BCP-3 | 0.4 |
| 16 | 実施例 | 1.8 | P | MP-11 | 0.4 |
| 17 | 実施例 | 1.8 | P | GTP-2 | 0.4 |
| 18 | 実施例 | 1.8 | E+P | MP-11 | 計0.8(0.4,0.4) |
| 19 | 実施例 | 1.8 | E+P | GTP-2 | 計0.8(0.4,0.4) |
| 20 | 実施例 | 2.7 | E | GTP-2 | 0.4 |
| 21 | 実施例 | 1.2 | E | GTP-2 | 0.4 |

ここでE: ハロゲン化銀乳剤層、P: 保護層上層

比較ポリマーP-1, P-2, P-3は、

P-1: ポリ(メタクリル酸-コ-メチルメタクリレート)(50:50)

P-2: ポリ(t-ブチルアクリルアミド)

P-3: ポリ(アクリル酸ナトリウム-コースチレン-コ-n-ブチルアクリレート)(50:10:40)

【0152】表1で得られた各試料を40°C、55%RHの相対湿度で16時間保存したのち、X線露光を濃度2.0がでるように与え、以下の組成の現像液、定着液を使用して自動現像機はSRX-501(コニカ(株)

製)を改造して搬送スピードを速めたものを用い、以下の条件で各試料を処理した。

【0153】

| 処理条件 | 温度 | 条件1 | 条件2 |
|----------------|------|-------|-------|
| | | 時間 | 時間 |
| 現像 | 38°C | 8.0秒 | 6.0秒 |
| 定着 | 37°C | 7.0秒 | 3.0秒 |
| 水洗 | 26°C | 7.0秒 | 6.0秒 |
| スクイーズ | | 2.4秒 | 2.0秒 |
| 乾燥 | 58°C | 8.0秒 | 3.0秒 |
| 合計(Dry To Dry) | | 32.4秒 | 20.0秒 |

補充条件を下記に示す。実数は四切サイズ1枚当たり(10×12インチ)で、括弧内にm²当たり換算量を示す。

【0154】

| 補充条件 | 条件 |
|-------|---------------------------------|
| 現像補充量 | 7.0ml (90ml/m ²) |
| 定着補充量 | 7.0ml (90ml/m ²) |

【0155】

〈現像液処方〉

Part-A(121仕上げ用)

| | |
|----------------------|---------------|
| 水酸化カリウム | 450 g |
| 亜硫酸カリウム(50%溶液) | 2280 g |
| ジエチレンテトラアミン5酢酸 | 120 g |
| 重炭酸水素ナトリウム | 132 g |
| 5-メチルベンゾトリアゾール | 1.2 g |
| 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール | 0.2 g |
| ハイドロキノン | 340 g |
| 水を加えて | 5000 mlに仕上げる。 |

【0156】

Part-B(121仕上げ用)

| | |
|-----------------|-------------|
| 冰酢酸 | 170 g |
| トリエチレングリコール | 185 g |
| 1-フェニル-3-ピラゾリドン | 22 g |
| 5-ニトロインダゾール | 0.4 g |
| スター | |
| 冰酢酸 | 120 g |
| 臭化カリウム | 225 g |
| 水を加えて | 1.0 lに仕上げる。 |

【0157】

<定着液処方>

Part-A(181仕上げ用)

| | |
|-----------------------------------|--------|
| チオ硫酸アンモニウム(70wt/vol%) | 6000 g |
| 亜硫酸ナトリウム | 110 g |
| 酢酸ナトリウム・3水塩 | 450 g |
| クエン酸ナトリウム | 50 g |
| グルコン酸 | 70 g |
| 1-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-5-メルカプトテトラゾール | |
| | 18 g |

Part-B

硫酸アルミニウム

800 g

現像液の調製は水約5lにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え12lに仕上げ冰酢酸でpHを10.40に調整した。これを現像補充液とする。

【0158】この現像補充液1lに対して前記のスターを20ml/1添加し pHを10.26に調整し使用液とする。

【0159】定着液の調製は水約5lにPart-A、Part-Bを同時添加し、攪拌溶解しながら水を加え18lに仕上げ、硫酸とNaOHを用いてpHを4.4に調整した。これを定着補充液とする。

【0160】[評価]処理液を新液とし、上記の条件1及び条件2を用いて各試料を処理し、感度及、ローラーマーク、及び現像前後の試料のクッソキの評価を行った。

【0161】1) 感度の評価

塗布乾燥した試料を40°C、55%RHで16時間保存した後、X線写真用増感紙KO-250ではさみ、ベネトロメータB型を介してX線照射後、上記SRX-50

1(コニカ(株)製)を改造して搬送スピードを速めた自動現像機を用い上記条件で処理を行った。

【0162】感度は試料1が、カブリ+1.0の濃度を与えるのに要した露光エネルギー量の逆数を100とし、各試料の感度は試料1に対する相対値で表した。

【0163】2) ローラーマークの評価

試料を10×12インチのサイズで黒化濃度が1.0になるように一様露光したのち、上記の処理を行った。ただし、この時使用した現像ラック、現像から定着への渡りラックは故意に疲労させたものを用いた。各ラックのローラーは疲労のため、各ラックのローラーの表面は約10μm程度の凹凸が全面に出るので、それにより、処理後の試料には凹凸が発生し、その凸凹の圧力のため、細かい斑点状の濃度ムラが試験フィルムの耐圧性の目安となる。

【0164】このレベルを以下のランクによって目視評価した

5: 斑点の発生なし

4: 斑点がほんのわずかに発生しているが目立たないレ

ベル

3: 斑点が少量発生している

2: 斑点が発生している

1: 斑点が多発。

【0165】結果を表2に示す。

【0166】3) クッキ評価

10cm×10cmも大きさの試料を23℃、80%RHで1時間調湿した後に、3枚一組として重ね合わせた上から3日間1kgの荷重を加え、フィルム同志のクッキ状況を下記により評価した。

【0167】5: 全くクッキは認められない

4: ほとんどクッキが認められない

3: 僅かにクッキが認められる

2: 大部分がクッキしているが、簡単剥がせる

1: 全面がクッキ、簡単には剥がせない。

【0168】各試料について、感度、ローラーマーク及びクッキを評価し、その結果を表2に示した。

【0169】

【表2】

| No. | | 感度 | | ローラーマーク | | クッキ | |
|-----|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|
| | | 条件1 | 条件2 | 条件1 | 条件2 | 現像前 | 現像後 |
| 1 | 比較例 | 100 | 60 | 3 | 2 | 2 | 1 |
| 2 | 比較例 | 50 | 20 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 3 | 比較例 | 80 | 50 | 3 | 2 | 2 | 1 |
| 4 | 比較例 | 110 | 70 | 4 | 3 | 1 | 1 |
| 5 | 比較例 | 80 | 40 | 4 | 3 | 1 | 1 |
| 6 | 比較例 | 110 | 70 | 4 | 3 | 2 | 1 |
| 7 | 比較例 | 80 | 30 | 3 | 2 | 2 | 1 |
| 8 | 実施例 | 120 | 90 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| 9 | 実施例 | 130 | 100 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| 10 | 実施例 | 150 | 120 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| 11 | 実施例 | 140 | 100 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| 12 | 実施例 | 120 | 90 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| 13 | 実施例 | 140 | 100 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| 14 | 実施例 | 120 | 90 | 4 | 3 | 4 | 4 |
| 15 | 実施例 | 150 | 120 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| 16 | 実施例 | 130 | 90 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 17 | 実施例 | 140 | 100 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 18 | 実施例 | 140 | 100 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 19 | 実施例 | 150 | 110 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 20 | 実施例 | 150 | 110 | 5 | 5 | 4 | 4 |
| 21 | 実施例 | 120 | 90 | 5 | 5 | 4 | 4 |

【0170】(結果) 本発明の試料8~21は処理条件2の20秒という短時間での処理においても感度は高く、比較例と大きな差が認められた。ローラー条件やクッキ評価では、本発明において良好な結果を得た。

【0171】

【発明の効果】スイッチ機能を有するポリマーを含有さ

せたハロゲン化銀写真感光材料により、超迅速処理においても現像進行性が優れ感度が高く、低補充にして長時間処理を続けてもローラーマークが発生しにくく、また表面がべたつかず、クッキを起こしにくいフィルムを提供出来、更に、迅速現像処理可能なハロゲン化銀写真感光材料が提供出来る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

G 03 C 5/395

識別記号

F I

G 03 C 5/395

(72) 発明者 上田 栄一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内